



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D21H 17/29, 17/17, 21/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/05855</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. März 1994 (17.03.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02259</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. August 1993 (23.08.93)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 42 29 142.9 1. September 1992 (01.09.92) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : DE CLERCQ, Arnold [BE/DE]; Muehlstrasse 3, D-6716 Dirmstein (DE). ETTL, Roland [DE/DE]; Koenigstuhlstrasse 28, D-6800 Mannheim 1 (DE). GONÇALVES, Carlos, Alberto [PT/DE]; Hagellochstrasse 47-51, D-6700 Ludwigshafen (DE). HOEHR, Lothar [DE/DE]; Giselherstrasse 14, D-6520 Worms 1 (DE). HOHMANN, Andreas [DE/DE]; Von-Kieffer-Strasse 111, D-6700 Ludwigshafen (DE). RIEBELING, Ulrich [DE/DE]; Goerlitzer Strasse 39, D-6707 Schifferstadt (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: MIXTURES OF PAPER SIZING AGENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: PAPIERLEIMUNGSMITTELMISCHUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Mixtures of paper sizing agents are produced by mixing an aqueous suspension of a hydrolyzed cationic starch with fine particle aqueous polymer dispersions which constitute a paper sizing agent, and by emulsifying C₁₄-C₂₂-alkyl diketens in said mixture at temperatures of at least 70 °C. The mixtures are used for paper beater and surface sizing.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Papierleimungsmittelmischungen, die hergestellt werden durch Mischen einer wässrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wässrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, und Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70 °C und Verwendung der Mischungen zur Masse- und Oberflächenleimung von Papier.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Papierleimungsmittelmischungen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Papierleimungsmittelmischungen aus C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenemulsionen und leimend wirkenden feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen sowie die Verwendung der Papierleimungsmittelmischungen als Masse- und Oberflächenleimungsmittel

10 für Papier.

Aus der US-A-3 130 118 ist bekannt, daß man Alkyldiketene mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen im Molekül in Gegenwart von kationischer Stärke in Wasser emulgieren kann. Die so erhältlichen re-

15 lativ niedrig konzentrierten Alkyldiketenemulsionen werden als Masseleimungsmittel für Papier verwendet. Papiere, die mit diesen Emulsionen in der Masse geleimt sind, entwickeln die volle Leimung nicht direkt nach dem Papiertrocknungsprozeß, sondern erst nach einer ein- oder mehrtägigen Lagerung der Papiere bei Raum-

20 temperatur. In der Praxis werden jedoch Leimungsmittel gefordert, die die volle Leimungswirkung unmittelbar nach dem Trocknen des geleimten Papiers vollständig ausbilden.

Aus der DE-A-3 000 502 ist bekannt, wäßrige Emulsionen von

25 Fettalkyldiketenen in Mischung mit kationischen Kondensaten als Leimungsmittel zu verwenden. Geeignete kationische Kondensate sind beispielsweise mit Epichlorhydrin vernetzte Umsetzungsprodukte von Kondensaten aus Dicyandiamid oder Cyanamid und einem Bisaminopropylpiperazin oder Kondensationsprodukte aus Epichlor-

30 hydrin und Bisaminopropylpiperazin. Die kationischen Kondensate bewirken zwar eine beschleunigte Ausbildung der Leimung von Fettalkyldiketenen, jedoch haben sie den Nachteil, daß sie die Papierweiße nachteilig beeinflussen.

35 Aus der DE-A-3 316 179 ist bekannt, Emulsionen von Fettalkyldiketenen zusammen mit Polyethylenimin und/oder wasserlöslichen Kondensationsprodukten auf Basis wasserlöslicher mit Ethylenimin gepfropfter und anschließend mit Epichlorhydrin vernetzter Polyamidoamine als Leimungsmittel für Papier zu verwenden. Auch bei

40 Verwendung dieser Leimungsmittelmischungen bildet sich die Diketenleimung innerhalb kurzer Zeit aus. Die kationischen Leimungsmittelbeschleuniger für Fettalkyldiketene reagieren jedoch sehr empfindlich auf Störstoffe, die sich bei dem Papierherstellungsprozeß in den Papierfabriken aufgrund der teilweise oder

45 vollständig geschlossenen Wasserkreisläufe anreichern. Zudem haben sie einen nachteiligen Einfluß auf die Papierweiße.

Aus der EP-A-0 437 764 sind stabilisierte wäßrige Alkyldiketen-emulsionen bekannt, die bis zu 40 Gew.-% Alkyldiketen emulgiert enthalten können und die als Stabilisator langkettige Fettsäure-ester und/oder Urethane enthalten.

5

Aus der JP-A-58/115 196 ist ein Papierhilfsmittel bekannt, daß die Festigkeit von Papier erhöht und gleichzeitig das Papier leimt. Dieses Papierhilfsmittel beruht auf einer Dispersion eines Pfropfcopolymerisates von Styrol mit Alkylacrylaten auf Stärke.

- 10 Die Pfropfcopolymerisate werden dadurch erhalten, daß man Styrol und einen Acrylester in wäßrigem Medium bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung einer wäßrigen Dispersion polymerisiert.

- Aus der EP-B-0 257 412 sowie der EP-B-0 267 770 sind Leimungsmittel für Papier auf Basis feinteiliger, wäßriger Dispersionen von Copolymerisaten bekannt, die durch Copolymerisieren von

- (a) 20 bis 65 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- 20 (b) 80 bis 35 Gew.-% eines Acrylsäureesters eines einwertigen, gesättigten C₃- bis C₈-Alkohols und
- (c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

25

nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung, die eine abgebaute Stärke enthält, in Gegenwart von Peroxidgruppen enthaltenden Initiatoren erhältlich sind. Die abgebauten Stärken haben Viskositäten η_1 von 0,04 - 0,50 dl/g.

30

- Aus der EP-B-0 051 144 sind feinteilige, wäßrige Polymerdispersionen bekannt, die ein Leimungsmittel für Papier sind und durch eine 2-stufige Polymerisation hergestellt werden. In der 1. Stufe der Polymerisation wird zunächst ein niedrigmolekulares Vorpoly-
- 35 merisat aus einem stickstoffhaltigen Monomeren, einem nichtionischen, hydrophoben ethylenisch ungesättigten Monomeren und einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder Maleinsäureanhydrid hergestellt. Dieses Vorpolymerisat dient als Schutzkolloide für die nachfolgende 2. Stufe der Polymerisation, in der man nichtio-
- 40 nische hydrophobe ethylenisch ungesättigte Monomere nach Art einer Emulsionspolymerisation in Gegenwart üblicher Mengen wasserlöslicher Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

- Aus der EP-A-0 058 313 und der EP-A-0 150 003 sind kationische
- 45 Leimungsmittel für Papier bekannt, die durch Copolymerisieren von Acrylnitril und Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern oder von Monomergemischen aus Styrol, Acrylsäure- und/oder Methacryl-

säureestern und ggf. Acrylnitril und/oder Methacrylnitril in einer wäßrigen Lösung eines kationischen Copolymerisats als Emulgator erhalten werden. Der kationische Emulgator ist dabei ein Terpolymerisat aus N,N-Dimethylaminoethylacrylat und/oder -methacrylat, Styrol und Acrylnitril.

Die oben beschriebene feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen haben bei Verwendung als Leimungsmittel zwar eine ausgezeichnete Sofortleimung, jedoch sind die erforderlichen anzuwendenden Mengen für eine Volleimung des Papiers erheblich höher als bei Leimungsmitteln, die aus Fettalkyldiketenemulsionen bestehen oder Fettalkyldiketene in emulgierter Form enthalten.

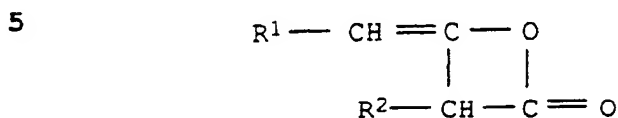
Aus der DE-A-3 235 529 sind Papierleimungsmittelmischungen bekannt, die aus Emulsionen aus C₁₄- bis C₂₀-Dialkylketenen und feinteiligen, stickstoffhaltigen Monomere einpolymerisiert enthaltenden Polymerdispersionen bestehen, die aus der obengenannten EP-B-0 051 144 bekannt sind. Diese Leimungsmittelmischungen werden durch Vereinigen einer Fettalkyldiketenemulsion mit der wäßrigen feinteiligen Polymerdispersion hergestellt oder erst im Papierstoff vor der Blattbildung dadurch gebildet, daß man das emulgierte Fettalkyldiketen und die feinteilige wäßrige Dispersion gleichzeitig zum Papierstoff zugibt und das System gut durchmischt. Bloße Mischungen aus Fettalkyldiketenemulsionen und den kationischen feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen sind nicht ausreichend lagerstabil.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Papierleimungsmittel mit einem Gehalt an Fettalkyldiketenen zur Verfügung zu stellen, das bei der Anwendung als Masseleimungsmittel eine ausreichende Sofortleimung ergibt und das nicht zu einer Beeinträchtigung der Weiße des Papiers führt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit Papierleimungsmittelmischungen gelöst, wenn man sie herstellt durch Mischen einer wäßrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind und Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C. Das Emulgieren der Alkyldiketene kann ggf. zusätzlich noch in Gegenwart von Fettsäureestern und Urethanen erfolgen, die Stabilisatoren für Alkyldiketenemulsionen sind.

Alkyldiketene sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden beispielsweise aus den entsprechenden Carbonsäurechloriden durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mit tertiären Aminen hergestellt.

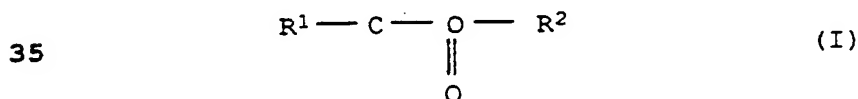
Die Fettalkyldiketene können beispielsweise mit Hilfe folgender Formel charakterisiert werden:



10 in der die Substituenten R^1 und R^2 für C_4 - bis C_{20} -Alkyl stehen.

Um Papierleimungsmittelmischungen gemäß Erfindung herzustellen, werden die obenbeschriebenen Alkyldiketene oder Mischungen der Alkyldiketene in einer Mischung emulgiert, die aus einer wäßrigen
 15 Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke und feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen besteht, die üblicherweise allein als Leimungsmittel für Papier verwendet werden. Geeignete kationische Stärken sind im Handel erhältlich und werden üblicherweise als Schutzkolloid für das Emulgieren von Alkyldikete-
 20 nen verwendet. Geeignete kationische Stärken sind beispielsweise aus der obenangegebenen US-A-3 130 118 bekannt. Bezogen auf Fettalkyldiketen benötigt man üblicherweise 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% an Schutzkolloid, vorzugsweise kationischer Stärke.

25 Um besonders hoch konzentrierte Alkyldiketenemulsionen in der Mischung aus Stärke und feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen, die Leimungsmittel für Papier sind, herzustellen, führt man das Emulgieren der Alkyldiketene zusätzlich in Gegenwart von Stabilisatoren durch. Geeignete Stabilisatoren sind aus der
 30 EP-A-0 437 764 bekannt. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Ester der Formel



in der R^1 und R^2

40

(1) C_{14} - bis C_{22} -Alkyl bedeuten, wobei sich R^1 und R^2 um mindestens 4 C-Atome in der Alkylkette unterscheiden,

(2) R^1 = C_{14} - bis C_{22} -Alkyl

45 R^2 = C_{14} - bis C_{22} -Akenyl

(3) R^1 = C_{14} - bis C_{22} -Alkenyl

5

$R^2 = C_{14}$ - bis C_{22} -Alkyl oder

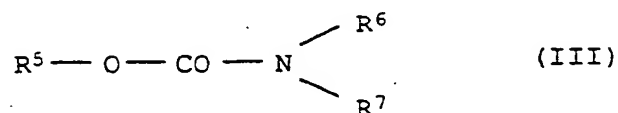
(4) R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene C_{14} - bis C_{22} -Alkenyl bedeuten.

5

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt. Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel I mit der oben unter (1) angegebenen Bedeutung für R^1 und R^2 sind Stearinsäurebehenylester, Behensäurestearylester, Myristinsäurestearylester, Myristinsäurebehenylester, Palmitinsäurebehenylester und Stearinsäurisododecylester.

Als Stabilisatoren eignen sich außerdem Verbindungen der Formel $R^3-O-CO-R^4$ (II). Die Substituenten R^3 und R^4 bedeuten entweder gleiche oder verschiedene Alkyl- oder Alkenylreste, wobei mindestens einer der Substituenten R^3 und R^4 mindestens 6 C-Atome aufweist. Diese Substituenten können 2 bis 22 C-Atome enthalten. Sofern die Substituenten R^3 und R^4 Alkenyl bedeuten, enthält die Alkenylgruppe vorzugsweise mindestens 6 C-Atome. Beispiele für Verbindungen der Formel II sind Kohlensäureoleylstearylester, Kohlensäurebehenyloylester, Kohlensäureethylloylester, Kohlensäuredioylester, Kohlensäurebehenylstearylester und Kohlensäure-(2-hexyldecanyl)-oylester.

25 Auch die Verbindungen der Formel



30

sind bekannte Stoffe. Die Substituenten R^5 , R^6 und R^7 sind entweder gleich oder verschieden. Sie können 2 bis 22 C-Atome aufweisen und stehen für eine Alkyl- oder Alkenylgruppe, wobei mindestens einer der Substituenten R^5 , R^6 und R^7 mindestens 12 C-Atome enthält. Sofern diese Substituenten für Alkenylgruppen stehen, beträgt die Anzahl der C-Atome der Alkenylgruppen im allgemeinen mindestens 12. Beispiele für Verbindungen der Formel III sind Oleyl-N,N-distearylurethan, Palmityl-N,N-distearylurethan, Oleyl-N-palmityl-N-stearylurethan und Behenyl-N,N-distearylurethan.

Die Stabilisatoren werden, bezogen auf Fettalkyldien in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% eingesetzt.

45

Feinteilige, wäßrige Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, sind beispielsweise aus der EP-B-0 051 144, der EP-B-0 257 412, der EP-B-0 276 770, der EP-B-0 058 313 und der EP-B-0 150 003 bekannt. Solche als Papierleimungsmittel wirkenden
5 Polymerdispersionen sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Mischung aus

- (a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- 10 (b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigtem C₂- bis C₄-Carbonsäuren und ggf.
- (c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren
15

in wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisats aus

- 20 (1) Di-C₁- bis C₄-Alkylamino-C₂- bis C₄-Alkyl(meth)acrylaten, die ggf. protoniert oder quaterniert sein können,
- (2) nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren, bei diesen Monomeren, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden und ggf.
25
- (3) monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihren Anhydriden, wobei das Molverhältnis von (1) : (2) : (3) = 1 : 2,5 bis 10 : 0 bis 1,5 beträgt, copolymerisiert.

30

Man stellt zunächst ein Lösungscopolymerisat her, in dem man die Monomeren der Gruppen (1) und (2) sowie ggf. (3) in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel copolymerisiert. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise C₁- bis C₃-Carbonsäuren, wie
35 Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure oder C₁- bis C₄-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol und Ketone wie Aceton. Als Monomere der Gruppe (1) verwendet man vorzugsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat und Dimethylaminopropylacrylat.
40 Die Monomeren der Gruppe (1) werden vorzugsweise in protonierter oder in quaternierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid.

- 45 Als Monomere der Gruppe (2) verwendet man nichtionische, hydrophobe, ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die, wenn sie für sich allein polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden.

Hierzu gehören beispielsweise Styrol, Methylstyrol, C₁- bis C₁₈-Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, N-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und Isobutylacrylat sowie Iso-
5 butylmethacrylat, n-Butylmethacrylat und tert.-Butylmethacrylat. Außerdem eignen sich Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Man kann auch Mischungen der Monomeren der Gruppe 2 bei der Copolymerisation einsetzen, z.B. Mischungen aus Styrol und Isobutylacrylat. Die als Emulgator die-
10 nenden Lösungscopolymerisate können ggf. noch Monomeren der Gruppe (3) einpolymerisiert enthalten, z.B. monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihre Anhydride, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itakonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Itakonsäureanhydrid. Das Molverhältnis von
15 (1) : (2) : (3) beträgt 1 : 2,5 bis 10 : 0 bis 1,5. Die so erhaltenen Copolymerisationslösungen werden mit Wasser verdünnt und dienen in dieser Form als Schutzkolloid für die Polymerisation der obengenannten Monomermischungen aus den Komponenten (a) und (b) und ggf. (c). Als Monomere der Gruppe (a) kommen Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril oder Mischungen aus Styrol und Acrylnitril
20 oder aus Styrol und Methacrylnitril in Betracht. Als Monomere der Gruppe (b) verwendet man Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren. Diese Gruppe von Monomeren entspricht den
25 Monomeren der Gruppe (2), die oben bereits beschrieben wurde. Vorzugsweise verwendet man als Monomer der Gruppe (b) Acrylsäurebutylester und Methacrylsäurebutylester, z.B. Acrylsäureisobutylacrylat, Acrylsäure-n-butylacrylat und Methacrylsäureisobutylacrylat. Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise C₃- bis C₅-mo-
30 noethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Acrylamidomethylpropan-sulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylimidazol, N-Vinylformamid, Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylimidazolin. Pro 1 Gew.-Teil des Copolymerisates verwendet man 1 bis 32 Gew.-Teile einer Monomermischung aus den Komponenten (a) bis (c). Die Monomeren
35 der Komponenten (a) und (b) können dabei in einem beliebigen Verhältnis copolymerisiert werden, z.B. im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1.

Die Monomeren der Gruppe (c) werden im Bedarfsfalls zur Modifi-
40 zierung der Eigenschaften der Copolymerisate verwendet.

Vorzugsweise werden die als Leimungsmittel für Papier beschriebenen feinteiligen, wäßrigen Dispersionen eingesetzt, die aus der EP-0 257 412 und der EP-B-0 276 770 bekannt sind. Diese Disper-
45 sionen werden durch Copolymerisieren von

- (a) 20 bis 65 Gew.-% Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
- (b) 80 bis 35 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern
5 von einwertigen gesättigten C₃- bis C₈-Alkoholen und
- (c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren
- 10 in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid hergestellt. Die abgebaute Stärke hat vorzugsweise Viskositäten $\eta_1 = 0,04$ bis $0,50$ dl/g. Diese Stärken sind einem oxidativen, thermischen, azidolytischen oder einem enzymatischen Abbau unterworfen worden. Für diesen Abbau können
15 sämtliche nativen Stärken eingesetzt werden, z.B. Stärken aus Kartoffeln, Weizen, Reis, Tapioka und Mais. Außerdem sind chemisch modifizierte Stärken einsetzbar, wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder quaternisierter Aminoalkylgruppen enthaltende
20 Stärken mit Viskositäten in dem obenangegebenen Bereich. Besonders geeignet sind oxidativ abgebaute Kartoffelstärken, kationisierte, abgebaute Kartoffelstärken oder Hydroxyethylstärke. Die Mischung aus leimend wirkender Copolymerisationsdispersion und einer nicht aufgeschlossenen Stärke wird vorzugsweise mindestens 10 Minuten bei 85°C gerührt. Dadurch wird die Stärke aufgeschlossen.
25

Die abgebauten Stärken wirken als Emulgatoren bei der Copolymerisation der Monomeren (a) bis (c) in wäßrigem Medium nach Art einer Emulsionspolymerisation. Die Monomeren werden in einer wäßrigen Lösung copolymerisiert, die 1 bis 21, vorzugsweise 3 bis
30 15 Gew.-% abgebaute Stärke enthält. In 100 Gew.-Teilen einer solchen Lösung polymerisiert man üblicherweise 10 bis 140, vorzugsweise 40 bis 100 Gew.-Teile der Monomermischung aus (a) und (b) und ggf. (c). Der Durchmesser der dispergierten Polymerteilchen
35 beträgt 50 bis 350, vorzugsweise 100 bis 250 nm. Als Monomer der Gruppe (b) kommen außerdem noch Vinylester von C₂- bis C₄-gesättigten Carbonsäuren in Betracht. Geeignete Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, Palmitylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure und Acrylsäure- und Methacrylsäureester von Aminoalkoholen, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat und Dimethylaminomethacrylat.
40

Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen werden dadurch hergestellt, daß man zunächst eine wäßrige Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit mindestens einer der obengenannten feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersion, die ein
5 Leimungsmittel für Papier ist, mischt. Man kann beispielsweise von einer 0,5 bis 5-gew.-%igen wäßrigen Suspension einer kationischen Stärke ausgehen, die in bekannter Weise in eine in Wasser lösliche Form überführt wird, z.B. durch Erhitzen auf die Verkleisterungstemperatur oder durch Erhitzen in Gegenwart einer
10 Säure, z.B. Schwefelsäure. Die dabei erhaltene wäßrige Lösung wird dann mit der feinteiligen wäßrigen Polymerdispersion oder auch einer Mischung solcher Dispersionen gemischt und auf eine Temperatur von mindestens 70°C erhitzt. Die Temperatur der Mischung kann bis zum Siedepunkt der Mischung gesteigert werden. In
15 die auf mindestens 70°C erhitzte Mischung aus aufgeschlossener kationischer Stärke und feinteiliger wäßriger Polymersuspension werden dann C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen einemulgiert. Die Alkyldiketen werden in geschmolzener Form zu der Mischung aus aufgeschlossener Stärke und wäßrigen Polymerdispersionen zugesetzt und
20 unter Einwirkung von Scherkräften emulgiert, z.B. erfolgt das Emulgieren in sogenannten Homogenisatoren, die nach dem Hochdruckkentspannungsprinzip arbeiten.

Erfindungsgemäß erhält man dann besonders lagerstabile Leimungsmittelmischungen, wenn man das feste Fettalkyldiketen und einen
25 der oben angegebenen Stabilisatoren, z.B. Stearinsäurebehenylester oder Behenylsäureoleylester, mischt und in Form einer Schmelze zu einer auf 75 bis 95°C erwärmten feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersion zugibt, die ein Leimungsmittel für Papier ist
30 und die eine aufgeschlossene kationische Stärke enthält, und diese Mischung unter Einwirkung von Scherkräften homogenisiert. Nach dem Homogenisierschritt wird die erhaltene Papierleimungsmittelmischung auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der Alkyldiketenemulsion/Polymerdispersion-Mischung liegt üblicherweise in dem Bereich von 2,0 bis 4,0 und beträgt vorzugsweise
35 3,0. Bei der Herstellung dieser Mischung kann man ggf. noch weitere Hilfsstoffe, wie Ligninsulfonat, Formalin oder Propionsäure zusetzen.

40 Die fertigen Papierleimungsmittelmischungen enthalten 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% an Fettalkyldiketen. Der Gehalt der Papierleimungsmittelmischungen an feinteiligen, wäßrigen Polymerdispersionen beträgt 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 70, jeweils auf die Feststoffe bezogen. Die oben beschriebenen Papierlei-
45 mungsmittelmischungen werden als Masse und Oberflächenleimungsmittel für Papier verwendet, wobei die Verwendung als Masseleimungsmittel bevorzugt ist. Hierfür werden die wäßrigen Polymer-

10

leimungsmittelmischungen durch Zugabe von Wasser auf Konzentrationen von 0,08 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Alkyldiketen, verdünnt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Papierleimungsmittelmischungen sind lagerstabil, während Mischungen, die lediglich durch Vereinigen von feinteiligen wäßrigen Polymerdispersionen, die Leimungsmittel für Papier sind, mit Emulsionen von Fettalkyldiketenen, die mit Hilfe von aufgeschlossener kationischer Stärke als Schutzkolloid emulgiert wurden, keine ausreichende Stabilität aufweisen. Die zuletzt genannten Mischungen neigen entweder zum Entmischen oder werden nach kurzer Lagerung, z.B. nach 8 Tagen, fest und sind dann nicht mehr für den vorgesehenen Einsatzzweck brauchbar.
- 10
- 15 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich jeweils auf das Gewicht der hergestellten Emulsionen. Sie sind so gewählt worden, daß die Alkyldiketen-Zugabemenge bezogen auf atro Stoff konstant ist.
- 20 Der Leimungsgrad der Papiere wurde mit Hilfe des Cobb-Wertes nach DIN 53 132 bestimmt. Für die Prüfung der Leimungswirkung wurde folgendes Stoffmodell verwendet:

- 100 % gebl. Birkensulfat mit Mahlgrad 35°SR (Schopper-Riegler),
- 25 40 % Kreide und als Retentionsmittel 0,025 % eines hochmolekularen Polyacrylamids. Gelegentlich wird 1 Gew.-% einer kationischen Stärke dem Papierstoff zugegeben.

- Für die Sofortleimung werden die Blätter auf einem dampfbeheizten
- 30 Trockenzylinder bei 90°C bis zur Restfeuchte von 10-15 % getrocknet; die Prüfung der Endleimung wird 1 Tag nach Herstellung der Blätter und Trocknen bei 90°C bis zur Restfeuchte von ca. 6 % und anschließend Lagern bei 23°C in einer relativen Luftfeuchte von 50 % durchgeführt.

- 35 Die hergestellten Papiere haben ein Flächengewicht von 80 g/m² und einen Aschegehalt von ca. 17 %.

Die Weiße der Papiere wurde bestimmt nach DIN 53 145.

- 40 In den Beispielen wurden folgende feinteilige wäßrige Polymerdispersionen, die üblicherweise als Leimungsmittel für Papier eingesetzt werden, verwendet:

Polymerdispersion 1

In einem 1 l Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Dosier-
5 stoffvorrichtung und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stick-
stoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 34,0 g Stärke A sowie
8,4 g Stärke B in 148 g Wasser suspendiert und unter Rühren auf
85°C erhitzt.

Stärke A ist eine abgebaute kationische Kartoffelstärke mit einer
10 Viskosität η_1 von 0,47 dl/g, einem Substitutionsgrad von
0,015-COOH- und 0,027 N Mol/Mol Glucoseeinheiten und einem Fest-
stoffgehalt von 83 %.

Stärke B ist eine abgebaute, kationische Kartoffelstärke mit ei-
15 ner Viskosität η_1 von 1,16, einem Substitutionsgrad von 0,07 N
Mol/Mol Glucoseeinheiten und einem Feststoffgehalt von 83 %.

Nach 30 Minuten bei 85°C werden 2,6 g einer wäßrigen 10%igen Cal-
ciumacetatlösung und 10 g einer 1%igen Enzymlösung (α -Amylase A)
20 zugefügt. Nach weiteren 20 Minuten bei 85°C wird der enzymatische
Stärkeabbau durch Zugabe von 1,5 g Eisessig abgestoppt. Anschlie-
ßend werden 16,5 g einer 1%igen Eisen(II)sulfatlösung und 1,75 g
30%iges Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach 20 Minuten ist das
Wasserstoffperoxid zersetzt und der oxidative Stärkeabbau been-
25 det. Die Intrinsic-Viskosität der Stärkemischung beträgt dann
0,08 dl/g. Dann gibt man 1,8 g 30%iges Wasserstoffperoxid zu und
beginnt sofort damit, eine Emulsion, die aus 93,7 g Acrylnitril,
76,4 g n-Butylacrylat und einer Lösung von 0,2 g Na-C₁₄-alkylsul-
fonat in 50 g Wasser besteht, gleichmäßig innerhalb von 1 Stunde
30 sowie gleichzeitig separat davon 50 g einer 3,12 %igen Wasser-
stoffperoxidlösung innerhalb von 1,75 Stunden zuzufügen. Während
dieser Zeit und noch 60 Minuten nach dem Ende der Monomerdosie-
rung wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 85°C gehalten.
Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 41,0 %
35 und einem Teilchendurchmesser (ohne Stärkehülle) von
100 - 150 nm. Die Dispersion wird durch Zugabe von Wasser auf ei-
nen Feststoffgehalt von 33 % verdünnt.

Polymerdispersion 2

40

Eine Mischung aus 20 Teilen (1,92 Mol) Styrol, 7 Teilen
(0,41 Mol) Dimethylaminopropylmethacrylamid, 3,5 Teilen
(0,486 Mol) Acrylsäure und 10 Teilen Essigsäure wurde innerhalb
von 1 Stunde mit Hilfe einer Pumpe in einen auf 90°C erhitzten
45 Kessel gepumpt. Gleichzeitig und ebenfalls innerhalb 1 Stunde
fügte man mit Hilfe einer anderen Dosiervorrichtung 2 Teile Azo-
isobuttersäuredinitril und 10 Teile Essigsäure zu. Das Gemisch

12

wurde 30 min auf eine Temperatur von 90°C erhitzt und danach in 180 Teilen Wasser gelöst. Dann setzte man 0,01 Teile Eisensulfat zu und polymerisierte bei einer Temperatur von 85°C darin eine Mischung von 32 Teilen Styrol und 32 Teilen Isobutylacrylat. Separat davon gab man 33 Teile einer 6%igen Wasserstoffperoxidlösung kontinuierlich innerhalb von 2 Stunden zum Vorpolymerisat zu. Nach 1stündiger Nachpolymerisation bei einer Temperatur von 85°C resultierte eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 31,4 % und einem Teilchendurchmesser von 150 - 250 nm. Die Dispersion wird durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20 % verdünnt.

Beispiel 1

Man stellt eine 2,36-%ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke her (Substitutionsgrad 0,02), indem man die erforderliche Menge an Stärke in Wasser suspendiert und danach soviel Schwefelsäure zusetzt, daß der pH-Wert 2,5 beträgt. Danach erhitzt man die Stärkesuspension innerhalb von 1 Stunde auf eine Temperatur von 95°C, rührt das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei dieser Temperatur und läßt die so erhaltene wäßrige Lösung abkühlen.

Zu 90 Teilen der obenbeschriebenen 2,36-%igen wäßrigen Stärkesuspension, die eine Temperatur von 85°C hat, gibt man 10 Teile der Polymerdispersion 1 zu. Diese Mischung wird 10 Minuten bei 85°C gerührt.

Zu 94 Teilen dieser Mischung aus Stärke und Polymerdispersion 1 gibt man 6 Teile einer auf 90°C erhitzten Schmelze von Stearyldiketen und behandelt die Mischung 3 Minuten mit dem Turrax. Anschließend wird die Emulsion bei einer Temperatur von 70°C und einem Druck von 150 bar zweimal in einem Lab 100 homogenisiert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine stabile, 6-%ige wäßrige Stearyldiketenemulsion, die außerdem 2 % Stärke und 3,1 % Polymerdispersion 1 enthält. Die Leimungsmittelmischung war nach Lagerung von 30 Tagen bei 25°C noch immer stabil. Ein Aufrahmen oder ein Festwerden wurde nicht beobachtet.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird mit der Ausnahme wiederholt, daß man die Polymerdispersion 1 durch ein als Promotor für Alkyldiketen bekanntes Kondensationsprodukt aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepfropft und mit einem bifunktionellen Vernetzer

umgesetzt ist, der durch Reaktion von Epichlorhydrin mit 34 Ethylenoxideinheiten enthaltendem Polyethylenglykol erhältlich ist.

Zu 94 Teilen dieser Stärke-Promotormischung gab man anschließend
 5 6 Teile einer auf 90°C erhitzten Schmelze von Stearyldiketen. Man erhielt eine stabile, 6-%ige wäßrige Emulsion von Stearyldiketen. Die Leimungsmittelmischungen gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurden jeweils auf ihre Leimungswirkung mit dem obenbeschriebenen Papierstoffmodell getestet. Die Zugabe an Leimungs-
 10 mittel, berechnet auf Feststoffe, betrug jeweils 2 %, bezogen auf trockenem Papierstoff. Man erhielt die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse.

Beispiel 2

15 Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 2,66 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) herstellte, zu 80 Teilen der obenbeschriebenen 2,66-%igen wäßrigen Stärkesuspension, 20 Teile
 20 der Polymerdispersion 1 zugab und die Mischung 10 Minuten bei 85°C rührte. Dadurch wurde die Stärke aufgeschlossen.

Zu 94 Teilen dieser Mischung aus aufgeschlossener Stärke und Polymerdispersion 1 gab man anschließend 6 Teile einer auf 90°C er-
 25 hitzten Schmelze von Steryldiketen. Man erhielt eine stabile, 6-%ige wäßrige Steryldiketenemulsion, die außer Steryldiketen 2 % Stärke und 6,2 % Polymerdispersion 1 enthielt, jeweils bezogen auf die Feststoffe. Die Emulsion war nach einer Lagerung von 30 Tagen bei 25°C noch immer stabil. Ein Aufrahmen oder Festwerden
 30 der Leimungsmittelmischung wurde nicht beobachtet.

Die Wirksamkeit dieser Leimungsmittelmischung wurde an dem obenangegebenen Stoffmodell getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Gegenüber dem Stand der Technik wird bei glei-
 35 cher Endleimung eine deutlich verbesserte Sofortleimung erhalten.

Tabelle 1

40 Leimungsmittel hergestellt nach	Sofortleimung [Cobb]	Endleimung [Cobb]	Weißegrad des Papiers
Beispiel 1	110	27	80,2
Vergleichsbeispiel 1	120	27	78,6
Beispiel 2	65	27	79,8

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 5,13-%ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) herstellte, zu 50 Teilen dieser Suspension, 50 Teile der Polymerdispersion 1 zugab und die Stärke durch 10-minütiges Erhitzen in Mischung mit der Polymerdispersion 1 auf eine Temperatur von 85°C aufschloß.

- 10 Zu 78 Teile der Mischung aus der aufgeschlossenen Stärke und der Polymerdispersion (1) gab man eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleyler und homogenisierte die Mischung anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben. Man erhielt eine stabile, 20-%ige wäßrige Stearyldiketenemulsion, die außer Stearyldiketen 2 % Stärke, 2 % Stearinsäureoleyler als Stabilisator und 12,9 % der Polymerdispersion 1 enthielt. Die Emulsion war nach einer Lagerung von 30 Tagen bei 25°C noch immer stabil. Ein Aufrahmen oder ein Festwerden wurden innerhalb dieser Zeit nicht beobachtet. Die Wirksamkeit dieser
- 20 Papierleimungsmittelmischung wurde anhand des obenangegebenen Stoffmodells getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

- 25 78 Teile einer 2,5-%igen wäßrigen Lösung einer aufgeschlossenen handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) wurden auf eine Temperatur von 85°C erhitzt und mit einer auf 90°C erhitzten Schmelze aus 20 Teilen Steryldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleyler zugegeben und wie in Beispiel 1 beschrieben darin emulgiert. Anschließend wurde die so erhaltene Dispersion sowie die gemäß Beispiel 3 hergestellte Papierleimungsmittelmischung bezüglich ihrer Wirksamkeit anhand des obenangegebenen Papierstoffs geprüft. Bei einer Zugabe von 0,5 % Feststoff, bezogen
- 30 auf trockenen Papierstoff, wurden die in Tabelle 2 jeweils angegebenen Werte erhalten.

Beispiel 4

- 40 Beispiel 1 wurde mit den Änderungen wiederholt, daß man eine 5,13 %ige wäßrige Suspension einer handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) herstellte, mit 50 Teilen der Polymerdispersion 2 mischte und die Stärke durch Erhitzen der Mischung auf 85°C für insgesamt 10 Minuten aufschloß. Zu 78 Teilen
- 45 der so erhaltenen Mischung aus aufgeschlossener Stärke und Polymerdispersion 2 gab man dann eine auf 90°C erhitzte Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleyler und

15

emulgierte die Schmelze darin wie in Beispiel 1 angegeben. Man erhielt eine stabile 20-%ige wäßrige Stearyldiketenemulsion, die außer Stearyldiketen noch 2 % Stärke, 2 % Stearinsäureoleylester und 7,8 % der Polymerdispersion 2 enthielt. Die Papierleimungs-
 5 mittelmischung war nach einer Lagerung von 30 Tagen bei 35°C noch immer stabil. Sie wurde innerhalb dieser Zeit nicht fest und rahmte auch nicht auf. Die damit erzielbare Endleimung ist in Tabelle 2 angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 3

78 Teile einer 2,56-%igen wäßrigen Lösung einer aufgeschlossenen handelsüblichen kationischen Stärke (Substitutionsgrad 0,02) wurde auf eine Temperatur von 85°C erwärmt und bei dieser Tempera-
 15 tur mit einer Schmelze aus 20 Teilen Stearyldiketen und 2 Teilen Stearinsäureoleylester nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode zusammengebracht und dadurch emulgiert. Die so erhaltene Leimungsmittelmischung wurde auf ihre Wirksamkeit an dem obenbeschriebenen Stoffmodell getestet. Bezogen auf trocknen Papier-
 20 stoff setzte man 0,5 % des Leimungsmittels ein. In Tabelle 2 ist der Wert für die erhaltene Endleimung angegeben. Wie daraus ersichtlich ist, ist die Endleimung bei Einsatz der Leimungsmittelmischung nach Beispiel 4 deutlich höher als die Leimung, die mit dem Mittel nach Vergleichsbeispiel 3 erhältlich ist.

25

Tabelle 2

30	Leimungsmittel hergestellt nach		Endleimung [Cobb]
	Beispiel	Vergleichsbeispiel	
	3	-	35
	-	2	62
	4	-	31
	-	3	62

35

40

45

Patentansprüche

1. Papierleimungsmittelmischungen, dadurch gekennzeichnet, daß
5 sie hergestellt werden durch Mischen einer wäßrigen Suspension einer aufgeschlossenen kationischen Stärke mit feinteiligen, wäßrigen 0,5 bis 5-gewichts%igen Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, und Emulgieren von C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen in dieser Mischung bei Temperaturen von mindestens 70°C.
10
2. Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgieren der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketenen zusätzlich in Gegenwart von Fettsäureestern und Urethanen
15 erfolgt, die Stabilisatoren für Alkyldiketenemulsionen sind.
3. Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Copolymerisate einsetzt,
20 die durch Copolymerisieren von
- (a) 20 bis 65 Gew.-% Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
25
- (b) 80 bis 35 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern von einwertigen gesättigten C₃- bis C₈-Alkoholen und
30
- (c) 0 bis 10 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren
in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung einer abgebauten Stärke als Schutzkolloid erhältlich sind.
- 35 4. Papierleimungsmittelmischungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerdispersionen, die ein Leimungsmittel für Papier sind, Copolymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Copolymerisieren von 1 bis 32 Gew.-
40 Teilen einer Mischung aus
- (a) Styrol, Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
45
- (b) Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester von C₁- bis C₁₈-Alkoholen und/oder Vinylester von gesättigten C₂- bis C₄-Carbonsäuren und gegebenenfalls

17

(c) anderen monoethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren Monomeren

in wäßriger Lösung in Gegenwart von 1 Gew.-Teil eines Lösungscopolymerisates aus

(1) Di-C₁- bis C₄-Alkylamino-C₂- bis C₄-alkyl(meth)acrylaten, die gegebenenfalls protoniert oder quaterniert sein können,

(2) nichtionischen, hydrophoben, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei diese Monomeren, wenn sie für sich allein polymerisiert werden, hydrophobe Polymerisate bilden und gegebenenfalls

(3) monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren oder ihren Anhydriden,

wobei das Molverhältnis von (1):(2):(3) = 1:2,5-10:0-1,5 beträgt.

5. Verwendung der Papierleimungsmittelmischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Masse- und Oberflächenleimungsmittel für Papier.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 D21H17/29 D21H17/17 D21H21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 437 764 (BASF AG) 24 July 1991 cited in the application see the whole document ---	
A	EP,A,0 327 215 (HERCULES INCORPORATED) 9 August 1989 see the whole document ---	
A	EP,A,0 353 212 (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 31 January 1990 see the whole document ---	
A	FR,A,2 280 696 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 27 February 1976 see the whole document ---	
A	US,A,3 006 806 (SCHUR) 31 October 1961 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 November 1993

Date of mailing of the international search report

08.12.93

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0437764	24-07-91	DE-A- 4001237 AU-B- 627975 AU-A- 6940491 JP-A- 5038427 US-A- 5154763	25-07-91 03-09-92 25-07-91 19-02-93 13-10-92
EP-A-0327215	09-08-89	GB-A, B 2214200 US-A- 4919724	31-08-89 24-04-90
EP-A-0353212	31-01-90	SE-B- 461404 AT-B- 396131 AU-B- 599539 AU-A- 3656089 BE-A- 1001708 DE-A, C 3920356 FR-A- 2633304 GB-A, B 2221228 JP-C- 1749322 JP-A- 2041496 JP-B- 4037200 SE-A- 8802355 US-A- 4964915	12-02-90 25-06-93 19-07-90 04-01-90 13-02-90 28-12-89 29-12-89 31-01-90 08-04-93 09-02-90 18-06-92 23-12-89 23-10-90
FR-A-2280696	27-02-76	CA-A- 1044859 DE-A, B, C 2533411 GB-A- 1533575 JP-C- 1090383 JP-A- 51040407 JP-B- 55037639 SE-B- 425324 SE-A- 7508704 US-A- 4214948	26-12-78 12-02-76 29-11-78 31-03-82 05-04-76 29-09-80 20-09-82 02-02-76 29-07-80
US-A-3006806		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 D21H17/29 D21H17/17 D21H21/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 437 764 (BASF AG) 24. Juli 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	
A	EP,A,0 327 215 (HERCULES INCORPORATED) 9. August 1989 siehe das ganze Dokument ----	
A	EP,A,0 353 212 (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 31. Januar 1990 siehe das ganze Dokument ----	
A	FR,A,2 280 696 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 27. Februar 1976 siehe das ganze Dokument ----	
A	US,A,3 006 806 (SCHUR) 31. Oktober 1961 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. November 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08.12.93

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Songy, O

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0437764	24-07-91	DE-A- 4001237	25-07-91
		AU-B- 627975	03-09-92
		AU-A- 6940491	25-07-91
		JP-A- 5038427	19-02-93
		US-A- 5154763	13-10-92

EP-A-0327215	09-08-89	GB-A, B 2214200	31-08-89
		US-A- 4919724	24-04-90

EP-A-0353212	31-01-90	SE-B- 461404	12-02-90
		AT-B- 396131	25-06-93
		AU-B- 599539	19-07-90
		AU-A- 3656089	04-01-90
		BE-A- 1001708	13-02-90
		DE-A, C 3920356	28-12-89
		FR-A- 2633304	29-12-89
		GB-A, B 2221228	31-01-90
		JP-C- 1749322	08-04-93
		JP-A- 2041496	09-02-90
		JP-B- 4037200	18-06-92
		SE-A- 8802355	23-12-89
		US-A- 4964915	23-10-90

FR-A-2280696	27-02-76	CA-A- 1044859	26-12-78
		DE-A, B, C 2533411	12-02-76
		GB-A- 1533575	29-11-78
		JP-C- 1090383	31-03-82
		JP-A- 51040407	05-04-76
		JP-B- 55037639	29-09-80
		SE-B- 425324	20-09-82
		SE-A- 7508704	02-02-76
		US-A- 4214948	29-07-80

US-A-3006806		KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)